



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111215087 A

(43)申请公布日 2020.06.02

(21)申请号 202010046868.0

B01D 53/70(2006.01)

(22)申请日 2020.01.16

(71)申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

(72)发明人 李俊华 尹荣强 陈建军 彭悦

苏子昂

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

B01J 23/847(2006.01)

B01J 37/03(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

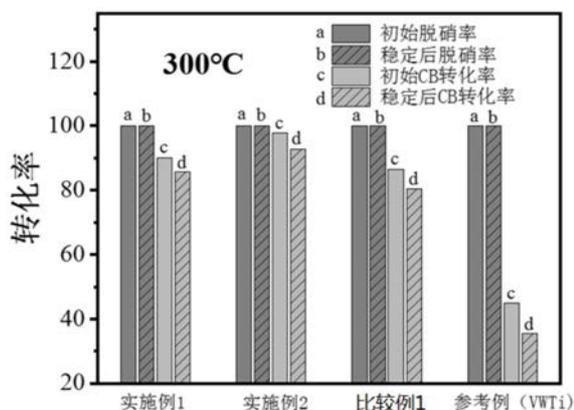
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

铁基催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种铁基催化剂及其制备方法和应用,所述铁基催化剂为钒元素掺杂的含铁氧化物体系,其中,钒元素含量为铁元素含量的3~50mol%,所述铁基催化剂的依据BET测试的比表面积为90~125m²/g,所述铁基催化剂的依据BJH测试的平均孔径为50 Å以下。



1. 一种铁基催化剂,其特征在于,其包括钒元素掺杂的含铁氧化物体系,其中,钒元素含量为铁元素含量的3~50mol%,
所述铁基催化剂的依据BET测试的比表面积为90~125m²/g,
所述铁基催化剂的依据BJH测试的平均孔径为50 Å以下。
2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,以所述钒元素掺杂的含铁氧化物体系的总质量计,钒酸铁(FeVO₄)的含量为10%~70%。
3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于,所述铁基催化剂的依据BET测试的比表面积为100~120m²/g,依据BJH测试的平均孔径为20~45Å。
4. 根据权利要求1~3任一项所述的催化剂,其特征在于,所述铁基催化剂通过共沉淀-焙烧而得到,焙烧的温度为300~650℃。
5. 根据权利要求1~4任一项所述的催化剂,其特征在于,所述铁基催化剂在:常压,反应空速为60000mL·g⁻¹·h⁻¹,NO含量为500ppm,NH₃ 500ppm,卤代芳烃化合物含量为50ppm,O₂含量为10体积%的条件下具有:
反应温度250℃时NO的转化率为95%以上,和/或
反应温度300℃时卤代芳烃的转化率为80%以上。
6. 一种根据权利要求1~5任一项所述的铁基催化剂的制备方法,其特征在于包括:
共沉淀步骤,以使得铁源与钒源在碱性条件下共沉淀得到沉淀物;
焙烧步骤,将沉淀物在300~650℃温度下进行焙烧。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述共沉淀步骤中加入碱性物质,且碱性物质的用量为铁元素和钒元素全部沉淀的摩尔量的3~10倍。
8. 根据权利要求6或7所述的方法,其特征在于,所述铁源选自铁的有机酸盐、无机酸盐或络合物;所述钒源选自钒的有机酸盐、无机酸盐、钒酸盐或络合物。
9. 根据权利要求1~5任一项所述的铁基催化剂用于氮氧化物以及卤代芳烃化合物的协同脱除的用途。
10. 根据权利要求9所述的用途,其特征在于,所述铁基催化剂用于包括垃圾焚烧、钢铁烧结、有色冶炼和水泥制造中烟气的氮氧化物以及卤代芳烃化合物的协同脱除。

铁基催化剂及其制备方法和应用

技术领域

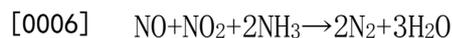
[0001] 本发明属于环境保护领域,涉及工业烟气多污染物协同控制技术,更具体涉及垃圾焚烧、钢铁烧结、有色冶炼和水泥协同处置固废等烟气中的氮氧化物和二噁英的协同控制,特别涉及一种协同脱除NO_x与卤代芳烃化合物的铁基催化剂的制备及其应用。

背景技术

[0002] 垃圾焚烧发电不仅是垃圾的资源化利用,还能实现市政垃圾的减量化,降低填埋用地的需求,所以我国垃圾焚烧发电正被大力推广。但数量巨大的垃圾焚烧厂也给污染控制带来了严峻挑战,其原因在于焚烧烟气中含有氮氧化物(NO_x)、二噁英(dioxins)、氯代芳烃化合物等污染物。

[0003] NO_x是PM_{2.5}污染物的重要前体物之一,是灰霾形成的元凶,此外其还能够直接危害人体健康,破坏呼吸系统。二噁英是剧毒物质,有强烈的致癌致突变作用,主要来自于垃圾焚烧、钢铁烧结及有色冶炼等行业。氯代芳烃化合物往往与二噁英共存于烟气中,是二噁英的主要前体物之一,包括氯苯、二氯苯、氯甲苯等氯代苯系物。因此,控制氯代芳烃化合物有利于防止二噁英的二次生成。因此,协同控制NO_x与二噁英等氯代芳烃化合物具有十分重要的环境意义。

[0004] 氨气选择性催化还原(NH₃-Selective Catalytic Reduction,SCR)是目前最高效的NO_x脱除方法,因此其被广泛应用于电力、钢铁等行业的烟气治理。其以NH₃为还原剂,在催化剂的表面吸收氮氧化物气体并生成一系列中间产物(如NH₂NO),最终以N₂和H₂O的形式脱除。这个过程中常采用V₂O₅-WO₃/TiO₂商业型催化剂,其典型的反应方程式如下:



[0007] 该方法的核心在于催化剂,目前商用VWTi类脱硝催化剂氧化能力不足,抗氯中毒能力较弱,不能有效地消减二噁英与氯代芳烃化合物,而且市面上也没有合适的催化剂产品。

[0008] 另外,铁基催化剂也因为在一些场合下展现了良好的(NH₃-SCR)性能而受到关注。引用文献1公开了一种用于烟气脱硝的条形铁基分子筛催化剂及其制备方法。该催化剂是由以金属螯合剂EDTA铁钠作为催化剂前驱体,以ZSM-5或者H-β分子筛作为载体制成的;所述催化剂前体中Fe的质量含量为1%~3%。该催化剂易于制备、催化性能良好,机械强度较高,可用于固定源氮氧化物的脱除。

[0009] 另外,引用文献2公开了同时还原烟气中二氧化硫和氮氧化物的负载型铁基催化剂及其制备方法与应用。负载型铁基催化剂由铁元素、过渡金属元素M和含锆的载体组成,催化剂的组成式为M(y)-Fe/Zr(a)-ZSM-5,M为过渡金属元素Cr和Ce中的一种或两种。活性测试结果显示,在空速为20000~80000ml/g·h,温度为300~550℃的条件下,催化剂能实现接近100%的脱硫脱硝率和接近100%的S选择性和N₂选择性。

[0010] 然而,引用文献1的催化剂仅提供了对氮氧化物的脱除效果,未涉及多用途的催化

剂;引用文献2虽然可以使用其催化剂同时针对两种类型的污染物进行脱除,但对于二噁英等有害物质的反应性未有报道。

[0011] 另外,针对催化剂活性的温度敏感性也进行了一定的研究,例如,引用文献3公开了一种用于中高温烟气脱硝的催化剂及其制备方法和应用,包括活性金属成分和负载载体。活性金属成分包括铁以及镍和/或钨元素。负载载体包括流化床锅炉循环灰、天然沸石、分子筛。制备方法主要为液态离子交换法或浸渍法。制备完成的催化剂在500~900℃温度范围内具有较强催化脱硝活性,实验室内脱除氮氧化物效率为53-99%,无毒且氮气选择性强。

[0012] 然而,引用文献3仅仅研究了针对含氮物质的脱除,对于二噁英等有害物质的反应性未有报道,另外,尽管其催化剂展现了高温条件的高效性,但未提及中低温(如400℃以下)条件下的情况。

[0013] 因此,就现有的研究进展而言,仍然存在亟需开发能同时高效脱除NO_x与二噁英等卤代芳烃化合物的新型催化剂的需求。

[0014] 引用文献:

[0015] 引用文献1:CN108273504A

[0016] 引用文献2:CN107433204A

[0017] 引用文献3:CN110252387A

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 针对本领域上述存在的问题,本发明所要解决的技术问题在于提供一种能够同时将氮氧化物以及二噁英等卤代芳烃有害物质同时脱除的催化剂,并且该催化剂在中低温度范围内也能够展现出相对于现有的催化剂改进的脱除效率。

[0020] 此外,本发明的所要解决的技术问题还在于提供一种上述催化剂的制备方法和用途。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 经过发明人长期潜心研究,发现通过如下的技术方案的实施能够解决上述技术问题:

[0023] [1]. 本发明首先提供了一种铁基催化剂,其包含钒元素掺杂的含铁氧化物体系,其中,钒元素含量为铁元素含量的3~50mol%,

[0024] 所述铁基催化剂的依据BET测试的比表面积为90~125m²/g,

[0025] 所述铁基催化剂的依据BJH测试的平均孔径为50Å以下。

[0026] [2]. 根据[1]所述的催化剂,以所述钒元素掺杂的含铁氧化物体系的总质量计,钒酸铁(FeVO₄)的含量为10~70%。

[0027] [3]. 根据[1]或[2]所述的催化剂,所述铁基催化剂的依据BET测试的比表面积为100~120m²/g;依据BJH测试的平均孔径为20~45Å。

[0028] [4]. 根据[1]~[3]任一项所述的催化剂,所述铁基催化剂通过共沉淀-焙烧而得到,焙烧的温度为300~650℃。

[0029] [5]. 根据[1]~[4]任一项所述的催化剂,所述铁基催化剂在:常压,反应空速为

60000mL · g⁻¹ · h⁻¹, NO含量为500ppm, NH₃ 500ppm, 卤代芳烃化合物含量为50ppm, O₂含量为10体积%的条件下具有:

[0030] 反应温度250℃时NO的转化率为95%以上, 和/或

[0031] 反应温度300℃时卤代芳烃的转化率为80%以上。

[0032] [6]. 一种根据以上[1]~[5]任一项所述的铁基催化剂的制备方法, 其特征在于包括:

[0033] 共沉淀步骤, 以使得铁源与钒源在碱性条件下共沉淀得到沉淀物;

[0034] 焙烧步骤, 将沉淀物在300~650℃温度下进行焙烧。

[0035] [7]. 根据[6]所述的方法, 所述共沉淀步骤中加入碱性物质, 且碱性物质的用量为铁元素和钒元素全部沉淀的量的3~10倍。

[0036] [8]. 根据[6]或[7]所述的方法, 所述铁源选自铁的有机酸盐、无机酸盐或络合物; 所述钒源选自钒的有机酸盐、无机酸盐、钒酸盐或络合物。

[0037] [9]. 根据[1]~[5]任一项所述的铁基催化剂用于氮氧化物以及卤代芳烃化合物的协同脱除的用途。

[0038] [10]. 根据[9]所述的用途, 所述铁基催化剂用于包括垃圾焚烧、钢铁烧结、有色冶炼和水泥制造中烟气的氮氧化物以及卤代芳烃化合物的协同脱除。

[0039] 发明的效果

[0040] 通过上述技术方案的实施, 本发明能够获得如下的技术效果:

[0041] (1) 本发明提供的铁基催化剂具有较高的选择性和稳定的催化转化效率, 抗氯中毒能力较强, 能够同时脱除氮氧化物以及卤代芳烃, 因此, 使得可以对工业废气/烟气等中的氮氧化物以及二噁英或其前体等卤代芳烃有害物质的含量进行协同控制, 拓宽了催化剂的应用维度;

[0042] (2) 本发明的铁基催化剂, 相对于以往的催化剂, 能够在中低温范围内(例如400℃以下)具有较高的催化氧化活性, 能够对氮氧化物以及卤代芳烃具有较高的氧化脱除效率。

[0043] (3) 较高的中低温催化活性以及中低温脱除效率使得保证净化效果的同时也使得净化处理能耗减少。

[0044] (4) 本发明的催化剂的制备方法简单, 成本低, 有利于工业大规模的生产。

附图说明

[0045] 图1: 本发明一个具体实施方案中Fe基催化剂的氮氧化物脱除率与反应温度的关系图。

[0046] 图2: 本发明一个具体实施方案中Fe基催化剂的氯苯(二噁英模拟物)脱除率与反应温度的关系图。

[0047] 图3: 本发明一个具体实施方案中Fe基催化剂的稳定性比较图。

[0048] 图4: 不同组成催化剂拉曼光谱图。

[0049] 图5: 不同组成催化剂XRD谱图。

具体实施方式

[0050] 以下,针对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的技术特征的说明基于本发明的代表性的实施方案、具体例子而进行,但本发明不限于这些实施方案、具体例子。需要说明的是:

[0051] 本说明书中,使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值A、B的范围。

[0052] 本说明书中,使用“以上”或“以下”表示的数值范围是指包含本数的数值范围。

[0053] 本说明书中,使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义。

[0054] 本说明书中,使用“任选”或“任选的”表示某些物质、组分、执行步骤、施加条件等因素使用或者不使用。

[0055] 本说明书中,所使用的单位名称均为国际标准单位名称。

[0056] 本说明书中,如没有特别声明,则“多(个/种)”指的是具有两个/种或两个/种以上的情况。

[0057] 本说明书中,所提及的“一些具体/优选的实施方案”、“另一些具体/优选的实施方案”、“实施方案”等是指所描述的与该实施方案有关的特定要素(例如,特征、结构、性质和/或特性)包括在此处所述的至少一种实施方案中,并且可存在于其它实施方案中或者可不存在于其它实施方案中。另外,应理解,所述要素可以任何合适的方式组合在各种实施方案中。

[0058] <第一方面>

[0059] 本发明的第一方面提供了一种铁基催化剂,其为钒元素掺杂的含铁氧化物体系。通过使用钒元素的掺杂能够明显提高铁基催化剂对氮氧化物以及卤代芳烃的协同处理能力,尤其是中低温条件下的协同处理能力。

[0060] 催化剂形貌

[0061] 在本发明一些具体的实施方案中,所述铁基催化剂中,钒元素含量为铁元素含量的3~50mol%,优选为5~45mol%,进一步优选为8~40mol%,更优选为10~35mol%。通过钒元素的掺杂,能够抑制催化剂体系在焙烧过程中,产生致密的氧化铁(例如Fe₂O₃)晶体,从而提高活性位点的暴露面积。

[0062] 在一些具体的实施方案中,本发明的催化剂为具有表面多孔结构的多孔聚集体,该聚集体包括铁氧化物、铁-钒含氧物质和/或任选的钒氧化物的一次颗粒形成的二次颗粒的聚集体。所述催化剂粒子的平均粒径(D₅₀)可以为纳米级别(例如100nm以下)。并且优选地,多孔结构以开放的微孔(孔径20Å以下)以及介孔(孔径20~500Å)为主要构成,其中以聚集体表面开孔的总表面积计,优选的是,微孔和介孔的总面积比例为80%以上,进一步优选为90%以上,最优选为95%以上。

[0063] 进一步,通过钒元素的掺杂,提高了铁基催化剂最终产品的比表面积并减小了催化剂表面孔的平均孔径。具体而言,本发明所述铁基催化剂的依据BET测试(基于N₂吸附等温线的Brunauer-Emmett-Teller分析)的比表面积为90~125m²/g,优选为95~120m²/g,进一步优选为100~115m²/g。另外,所述铁基催化剂的依据BJH测试(在以N₂气体吸附等温线的脱附分支的Brunauer-Emmett-Teller分析)的平均孔径为50Å以下,优选为15~45Å,进一

步优选为20~40Å。所述的平均孔径过小,在制备方面可能存在一定的困难,平均尺寸高于50Å有可能减少活性位点的暴露面积,从而降低催化反应效率。

[0064] 催化剂组成

[0065] 本发明铁基催化剂中主要包含了铁的氧化物、铁-钒含氧物质以及任选的包含钒氧化物等物质。其中,在一些具体的实施方案中,以所述钒元素掺杂的含铁氧化物体系的总重量计,铁的氧化物以及铁-钒含氧物质的总含量为95%以上,优选为98%以上,进一步优选为99%以上。

[0066] 另外,本发明的铁基催化剂中,所述铁的氧化物中至少包括三氧化二铁(Fe_2O_3),优选地,这样的三氧化二铁以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形式存在。

[0067] 对于钒的氧化物,没有特别限定,例如可以为三价钒、四价钒和/或五价钒的氧化物。

[0068] 所述铁-钒含氧物质没有特别的限定,可以是钒和铁元素形成的复合氧化物、或钒酸铁、或它们的混合物。从催化效率方面考虑,所述铁-钒含氧物质中的钒酸铁(FeVO_4)的含量以上述钒元素掺杂的含铁氧化物体系的总质量计,在一些优选的实施方案中为10%以上,优选为25%以上,更优选为35%以上,进一步优选为40%以上;另外,在其他一些优选的实施方案中,钒酸铁(FeVO_4)的含量在70%以下,优选为65%以下,进一步优选为60%以下,更优选为55%以下。本发明认为,适当的钒酸铁的含量能够提高本发明催化剂对氮氧化物以及卤代芳烃的稳定催化转化效率。钒酸铁含量过低则协同催化效果不明显,而钒酸铁含量过高则导致催化剂比表面降低以及表面多孔结构中平均孔径的增加。

[0069] 其他成分

[0070] 在本发明一些优选的实施方案中,本发明的铁基催化剂中,除了铁元素、钒元素以外,不实质地包括其他的金属元素。本发明中所谓“不实质地包括”表示,在形成或制备本发明的催化剂时,不以原料形式引入这些物质或含有这些物质的组分。

[0071] 在另外一些具体的实施方案中,在不影响本发明技术效果的情况下,可以在本发明催化剂的上述组分以外,根据需要添加其他的金属元素。可以使用的其他金属元素,包括钨、铜、镍以及稀土元素中的一种或多种。并且,以催化剂中金属元素的总摩尔数计,这些额外的金属元素的总含量为1mol%以下,优选为0.8mol%以下,例如0.2mol%等。

[0072] 此外,本发明的催化剂可以是负载型催化剂或者是非负载性催化剂。对于载体没有特别的限制,可以是本领域中常用的金属氧化物载体(例如二氧化钛等)、分子筛、天然沸石以及流化床中的灰分等,典型的载体可以为ZSM-5型分子筛。

[0073] <第二方面>

[0074] 本发明的第二方面提供了一种铁基催化剂的制备方法,所述的铁基催化剂与上述<第一方面>所描述或定义的铁基催化剂相同。

[0075] 在一些具体的实施方案中,所述制备方法包括:共沉淀步骤,以使得铁源与钒源在碱性条件下共沉淀得到沉淀物;焙烧步骤,将沉淀物在300~650℃温度下进行焙烧。任选地,本发明的制备方法还包括前驱液混合的步骤、沉淀物清洗干燥的步骤、硫化的步骤以及老化的步骤等。

[0076] 前驱液或混合前驱液制备的步骤

[0077] 本发明中,在前驱液的制备过程中,可以使用铁源或钒源分别形成单独的前驱液,

另外,在一些具体的实施方案中,可以通过铁源与钒源的混合而到本发明催化剂的混合前驱液。

[0078] 对于本发明可以使用的铁源,从操作方便以及产率的角度考虑,通常是在下文所述的溶剂中可以溶解的铁的有机酸盐、无机酸盐以及络合物。本发明中,所述溶解,指的是在室温(25℃)时,在100g下文所述的溶剂中的溶解度为10g以上的情况。

[0079] 在本发明一些优选的实施方案中,可以使用的铁源选自铁的无机酸盐,例如,可以选自铁的硫酸盐、硝酸盐或盐酸盐中的一种或多种。

[0080] 另外,对于铁源中铁的价态,没有特别限定,可以是二价铁和/或三价铁。

[0081] 对于本发明可以使用的钒源,与铁源类似,从操作方便以及产率的角度考虑,通常是在下文所述的溶剂中可以溶解的钒的有机酸盐、无机酸盐以及络合物。在本发明一些优选的实施方案中,可以使用的钒源选自钒的硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、盐酸盐或(偏)钒酸盐中的一种或多种。另外,对于钒源中钒的价态,没有特别限定,可以是三价钒、四价钒和/或五价钒。

[0082] 在本发明具体的实施方案中,上述铁源与钒源可以先通过各自溶解形成均一溶液(得到各自的前驱液),然后再进行混合(混合前驱液),例如将一种前驱液滴入另外一种前驱液中(将铁源前驱液滴入钒源前驱液中);或者可以将铁源与钒源同时或先后加入到同一溶剂中,以形成均一的混合体系(混合前驱液)。本发明中上述的铁源与钒源的使用比例,钒元素用量为铁元素用量的3~50mol%,优选为5~45mol%,进一步优选为8~40mol%,更优选为10~35mol%。

[0083] 对于溶剂,可以为水,或者是水与有机溶剂的混合溶剂。所述有机溶剂优选为极性有机溶剂,能够与水形成均一的溶剂体系。作为优选的,溶剂为水,尤其是去离子水。

[0084] 在本发明另外一些具体的实施方案中,为了辅助铁源与钒源形成均一的混合体系,可以在进行上述各种前驱液制备时,向铁源溶液、钒源溶液或混合体系中添加酸或碱类化合物,以使得体系pH值维持在铁源或钒源易于溶解的范围。典型地,可以使用的酸例如盐酸、硝酸或硫酸中的一种或多种,可以使用的碱可以为氨类化合物等。

[0085] 对于配置上述各种前驱液的温度,没有具体的限制,从溶解以及形成均一的前驱液的角度考虑,混合的温度可以为10~50℃,优选为15~40℃。另外,上述各种前驱液的配置可以在本领域任意的容器中进行,优选的,可以通过搅拌装置辅助混合,通常的这样的搅拌可以为机械搅拌或者磁力搅拌。

[0086] 共沉淀步骤

[0087] 在得到上述各种前驱液后,可以进行共沉淀的步骤。

[0088] 在一些具体的实施方案中,得到前述混合前驱液后,通过碱性物质的加入以进行共沉淀。对于碱性物质,本发明一些具体的实施方案中,可以使用含氮化合物。所述含氮化合物包括NH₃和/或尿素,通常,这些化合物可以以水溶液的形式而使用。

[0089] 对于碱性物质的用量,在本发明一些优选的实施方案中,碱性物质的用量为铁元素和钒元素全部沉淀的计量(摩尔)量的3~10倍,更优选为5~8倍。

[0090] 在一些具体的实施方案中,可以边搅拌边加入氨的水溶液,同时可以保持混合体系温度在10~40℃之间,直至获得共沉淀物。

[0091] 在本发明另外一些具体的实施方案中,可以边搅拌边加入尿素的水溶液,同时可

以保持混合体系温度在75~100℃之间,优选为85~95℃之间直至获得共沉淀物。

[0092] 对于搅拌的方式,没有特别限制,可以采用上文所公开的搅拌的方法,对于搅拌的方法,没有特别限制,以充分的获得稳定沉淀物为准,通常而言可以进行1~10h的搅拌。

[0093] 在本发明一些优选的实施方案中,可以将铁源前驱液(铁盐溶液)逐步滴入钒源前驱液中,并(控制)加入上述碱性物质的滴加,进行共沉淀。本发明认为,这样的共沉淀方法有利于后续钒酸铁的生成。

[0094] 在本发明一些具体的实施方案中,尤其是在制备负载型催化剂的方法中,可以在进行共沉淀前使得上述各前驱液与载体成分接触,对于载体物质,可以使用本领域中常用的金属氧化物、分子筛、天然沸石以及流化床中的灰分等物质或它们的前体物质(例如,那些能够通过焙烧等方法形成分子筛的二氧化硅溶胶等),典型的载体可以为ZSM-5型分子筛。不受限制的,可以将载体成分任意加入到各个前驱液后,通过搅拌等方法混合均匀,然后进行上述共沉淀的步骤。

[0095] 清洗和干燥

[0096] 对上述步骤得到的沉淀物进行回收,优选地,在焙烧前进行清洗和干燥处理。对回收的方法没有特别的限定,可以使用通常的过滤或离心方法得到。并且,在本发明一些优选的实施方案中,可以对得到的沉淀物进行清洗,以使得固体物质基本接近中性,可以利用的介质典型的为去离子水。

[0097] 对于干燥的方法没有特别限定,可以使用本领域通常的设备在大气环境下对清洗后的固体物质进行干燥处理。对于干燥的温度,一些具体实施方案中可以为100℃以上,优选为110℃以上,且在160℃以下,优选为140℃以下;对于干燥的时间没有限定,例如,可以为5~20h,优选为7~15h。

[0098] 焙烧步骤

[0099] 在本发明一些优选的实施方案中,可以使用上述干燥后的固体物质进行焙烧以得到本发明的铁基催化剂。

[0100] 焙烧可以在本领域通常的装置中进行,例如各种固定床、硫化床、焙烧器(马弗炉)等,焙烧的温度可以为350~650℃,优选为400~550℃,焙烧的时间可以为2~8h,优选为3~6h。

[0101] 其他步骤

[0102] 除了上述制备本发明的催化剂的步骤以外,还可以根据实际需要采用本领域制备氧化物催化剂常规使用的其他一些步骤,前提是不对本发明的效果造成影响。这些额外的步骤包括:硫化的步骤,预活化的步骤,机械加工等。

[0103] 对于硫化的步骤,在一些具体的实施方案中,可以在进行前驱液配置过程中使用含硫原料,例如含有硫酸根的铁源或钒源,进而引入硫元素,在焙烧步骤中同时完成硫化。或者,在其他一些具体的实施方案中,在将共沉淀步骤得到的固体沉淀物进行清洗时引入硫元素,在干燥处理后的焙烧步骤中完成硫化。

[0104] 对于预活化步骤,可以在正式焙烧步骤前,进行预加热。预加热可以在开放的环境下进行,加热温度可以为200~280℃范围进行,预加热时间没有限定,可以为1~5h。

[0105] 此外,还可以根据实际需要焙烧后获得催化剂进行必要的机械加工处理,以获得易于利用的外形和尺寸。

[0106] <第三方面>

[0107] 本发明的第三方面中,提供了一种将上述铁基催化剂用于处理工业烟气或废气的用途。对于这些工业烟气或废气的来源没有特别限定,可以包括垃圾焚烧、钢铁烧结、有色冶炼和水泥制造中的烟气或废气。

[0108] 通常这些废气中包括大量氮氧化物和卤代芳烃类有害物质。对于氮氧化物(NO_x),一些具体的实施方案中,本发明指的是 NO ,另外一些具体的实施方案中除了 NO 以外,也包括 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_4 、 N_2O_5 中的一种或多种。对于卤代芳烃类有害物质,本发明主要指二噁英及其前体化合物,这些前体化合物可以包括氯苯、二氯苯、氯代甲苯等化合物。

[0109] 本发明的铁基催化剂,可以在中低温度范围对上述氮氧化物和卤代芳烃成分进行协同氧化脱除,展现了良好的协同净化效果。据推测,这可能是由于一定的钒的加入,导致了在焙烧过程中,阻止了氧化铁晶体的形成程度,从而导致了焙烧后的铁基催化剂具有更大的表面积以及更小的表面开孔平均孔径。同时由于钒的适量掺入,能够形成一定含量的结晶性不强的钒酸铁(FeVO_4) (钒酸铁含量为催化剂中钒元素掺杂的含铁氧化物体系总质量的10~70%)。本发明的催化剂通过上述过程能够形成更多的Fe与V活性位点,其中Fe位点能够促进C-Cl键断裂,V位点能够促进Cl从表面脱除。Fe位点与V位点共同作用提升卤代芳烃物质的转化率。

[0110] 参见图4和图5,本发明考察了三氧化二铁、五氧化二钒、以及不同摩尔比例钒掺杂的焙烧铁基催化剂。各个组成的催化剂的比表面以及孔径测量如下表1:

[0111] 表1

组成	BET 比表面(m^2/g)	BJH 平均孔径(\AA)
Fe_2O_3	30.9795	126.564
$\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{9.5}$	107.7237	38.831
$\text{V}_{2.5}\text{Fe}_{7.5}$	112.4430	31.304
V_5Fe_5	76.1504	61.272
V_2O_5	5.8818	93.147

[0112] 从表1可见,一定量的钒元素的添加能够提高铁基催化剂的比表面积并降低平均孔径。

[0114] 并且,从以上图4和图5的谱图可以看出,当相对于铁元素,钒元素的掺杂量为5mol%以下,尤其是3mol%以下时,产生的钒酸铁含量较少;当相对于铁元素,钒元素的掺杂量超过50mol%,比表面将减小、孔径增大,同时钒酸铁含量显著增高。当采用本发明所限定量的钒掺杂于铁氧化物时,可能减缓氧化铁晶体的形成程度,也同时将钒酸铁的含量控制在设定的含量范围内。

[0115] 进一步,本发明的获得的催化剂可以根据实际需要以任意形态而使用,例如可以以网状、蜂窝状、条状、块状、板状等方式使用,其取决于净化装置的布置。

[0116] 对于上述烟气或废气的组成和流速,没有特别限制,在一些具体的实施方案中,适用于本发明的烟气,其空速为 $15000\sim 200000\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,优选为 $35000\sim 80000\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,NO含量为100ppm以上,优选为200~2500ppm,卤代芳烃化合物含量为5ppm以上,优选为10~150ppm。

[0117] 此外,在本发明一些优选的实施方案,本发明所述铁基催化剂在:常压(或1atm),反应空速为 $60000\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,NO含量为500ppm,NH₃ 500ppm,卤代芳烃化合物含量为50ppm,O₂含量为10体积%的条件下具有:反应温度250℃时NO的转化率为95%以上,优选为98%以上;和/或反应温度300℃时卤代芳烃的转化率为80%以上,优选为85%以上。

[0118] 实施例

[0119] 以下,将通过具体的实施例对本发明进行说明。

[0120] 实施例1

[0121] 按照以下步骤制备铁基催化剂:

[0122] 步骤一:按照铁/钒摩尔比9:1称取硝酸铁与偏钒酸铵;

[0123] 步骤二:将硝酸铁与偏钒酸铵分别溶于去离子水中,加热搅拌至完全溶解,混合,并搅拌30min得到均一溶液;

[0124] 步骤三:计算沉淀反应所需氢氧化根的摩尔量,量取3倍过量的氨水,快速加入上述溶液中,室温下搅拌反应3h;

[0125] 步骤四:静置沉淀1h,过滤或离心得到沉淀物,用去离子水洗涤并离心若干次至洗涤液呈中性;

[0126] 步骤五:将所得沉淀物,80℃干燥10h,400℃焙烧5h,得到协同脱除NO_x与二噁英等氯代芳烃化合物的铁基催化剂。

[0127] 图1是本发明Fe基催化剂的氮氧化物脱除率与反应温度的关系图。图2是本发明Fe基催化剂的氯苯(CB)脱除率与反应温度的关系图。图3是本发明Fe基催化剂的稳定性比较图。可以看出,在250~300℃范围内,实施例1所得催化剂的脱硝率与CB氧化率均明显高于传统VWTi催化剂,在300℃时脱硝率为100%,CB氧化率为90.1%。同时该催化剂具有较好的稳定性。

[0128] 实施例2

[0129] 按照以下步骤制备铁基催化剂:

[0130] 步骤一:按照铁/钒摩尔比3:1称取硝酸铁与偏钒酸铵;

[0131] 步骤二:将硝酸铁与偏钒酸铵分别溶于去离子水中,加热搅拌至完全溶解,混合,并搅拌30min得到均一溶液;

[0132] 步骤三:计算沉淀反应所需氢氧化根的摩尔量,量取10倍过量的尿素,快速加入上述溶液中,90℃下搅拌反应8h;

[0133] 步骤四:静置沉淀1h,过滤得到沉淀物,用去离子水洗涤若干次至洗涤液呈中性;

[0134] 步骤五:将所得沉淀物,120℃干燥10h,450℃焙烧4h,得到协同脱除NO_x与二噁英等氯代芳烃化合物的铁基催化剂。

[0135] 可以看出,在250-300℃范围内,本例所得催化剂的脱硝率与CB氧化率均明显高于

传统VWTi催化剂,在300℃时脱硝率为100%,CB氧化率为97.7%。同时该催化剂相对于VWTi具有更好的稳定性。

[0136] 比较例1

[0137] 步骤一:按照铁/钒摩尔比1:1称取硫酸亚铁、硝酸铁与偏钒酸铵(硫酸亚铁与硝酸铁摩尔比1:1);

[0138] 步骤二:将硫酸亚铁、硝酸铁与偏钒酸铵分别溶于去离子水中,加热搅拌至完全溶解,混合,并搅拌30min得到均一溶液;

[0139] 步骤三:计算沉淀反应所需氢氧化根的摩尔量,量取5倍过量的氨水,快速加入上述溶液中,室温下搅拌反应3h;

[0140] 步骤四:静置沉淀3h,离心得到沉淀物,用去离子水洗涤若干次至洗涤液pH=7;

[0141] 步骤五:将所得沉淀物,120℃干燥10h,500℃焙烧3h,得到协同脱除NO_x与二噁英等氯代芳烃化合物的铁基催化剂。

[0142] 从图1和图2可以看出,在250~300℃范围内,比较例1所得催化剂的脱硝率与CB氧化率均明显高于传统VWTi催化剂,在300℃时脱硝率为100%,CB氧化率为86.4%。但比较例1中催化剂钒含量过高,导致钒酸铁含量高于本发明所限定范围,虽然低温反应性尚可,但更高温度下,例如高于320℃时,对于氮氧化物的催化效果下降明显。

[0143] 另外,图3显示了上述实施例1、实施例2、比较例1、参考例中的催化剂在300℃下初始时刻以及进行10小时后的催化转化结果。可见,本发明催化剂在稳定运行条件下能保持对氮氧化物以及卤代芳烃的高效率氧化脱除。

[0144] 综上,相对于市面上已有的催化剂,本发明所制催化剂不仅具有更高的中低温脱硝活性和CB脱除效率,同时稳定性更为优异,是一种具有大规模应用前景的协同脱除NO_x与二噁英等氯代芳烃化合物的铁基催化剂。

[0145] 需要说明的是,尽管以具体实例介绍了本发明的技术方案,但本领域技术人员能够理解,本公开应不限于此。

[0146] 以上已经描述了本公开的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。本文中所用术语的选择,旨在最好地解释各实施例的原理、实际应用或对市场中的技术的改进,或者使本技术领域的其它普通技术人员能理解本文披露的各实施例。

[0147] 产业上的可利用性

[0148] 本发明的铁基催化剂可以在工业上制备,并可以被用于工业废气中氮氧化物以及卤代芳烃的同时脱除。

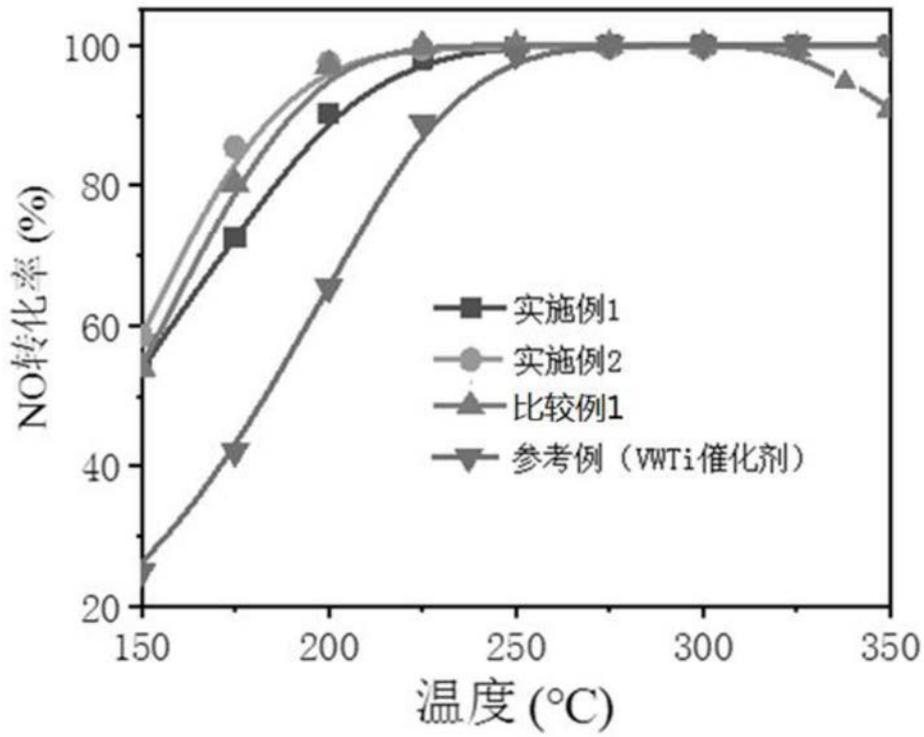


图1

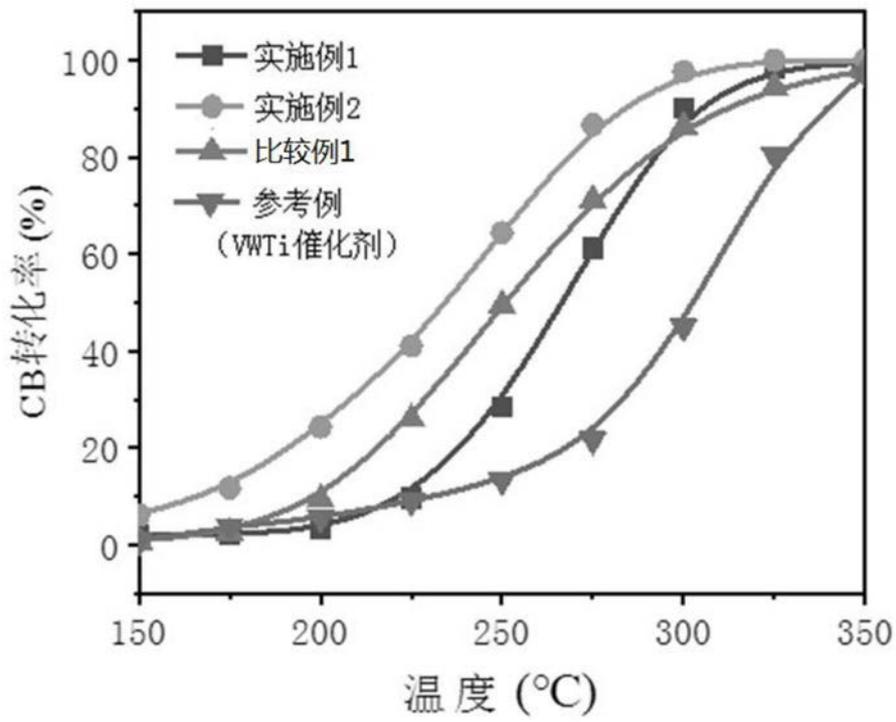


图2

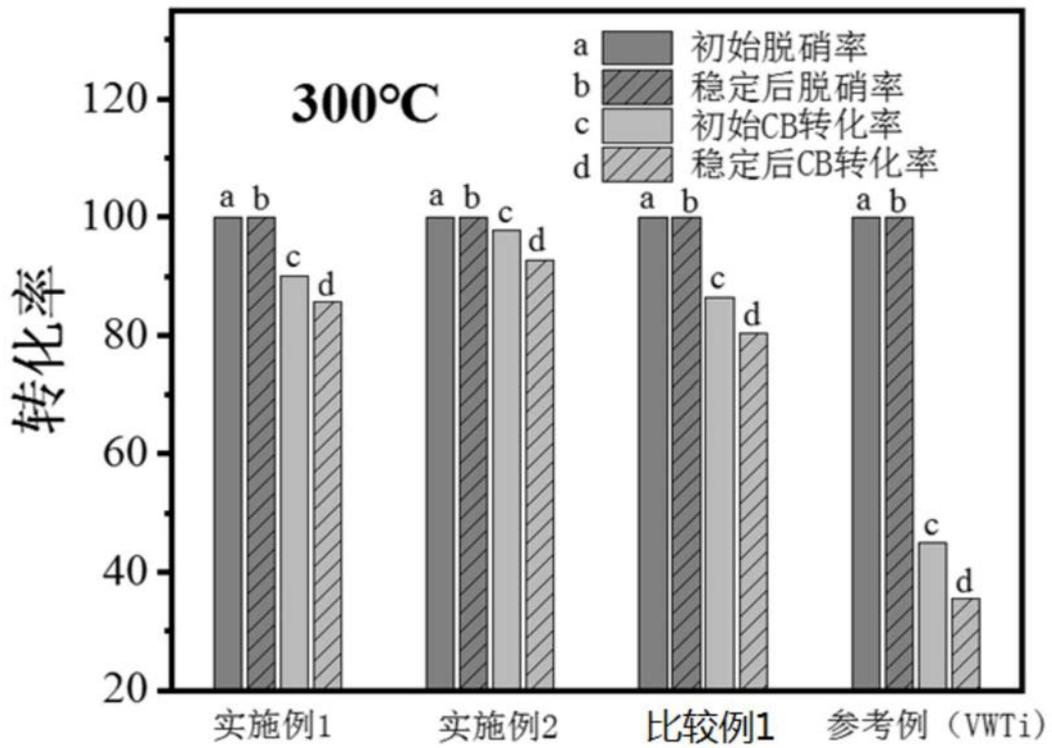


图3

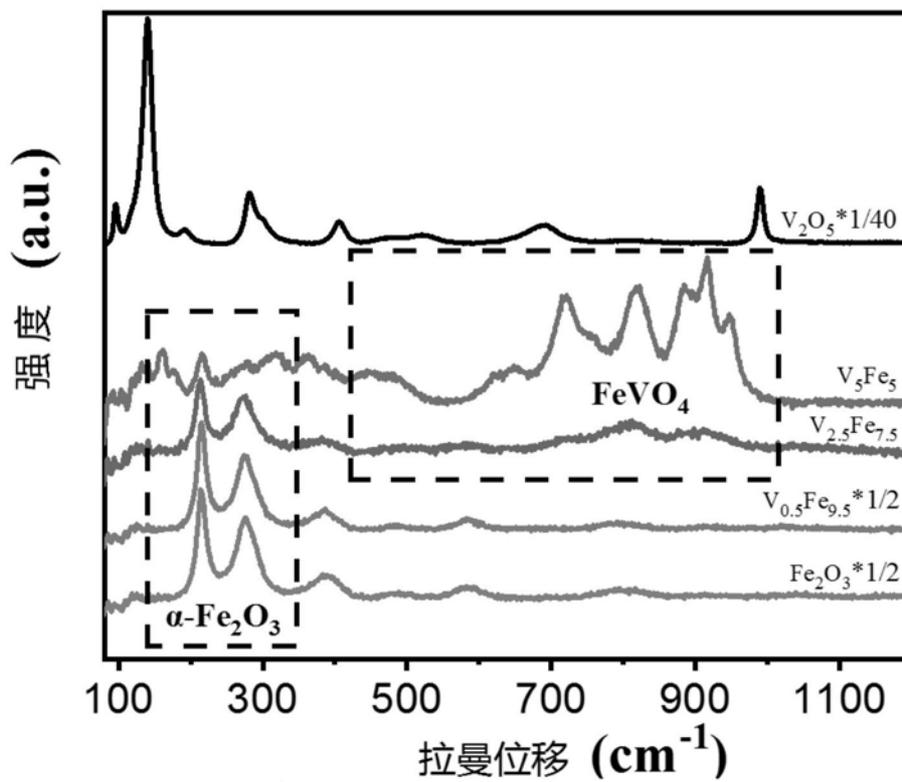


图4

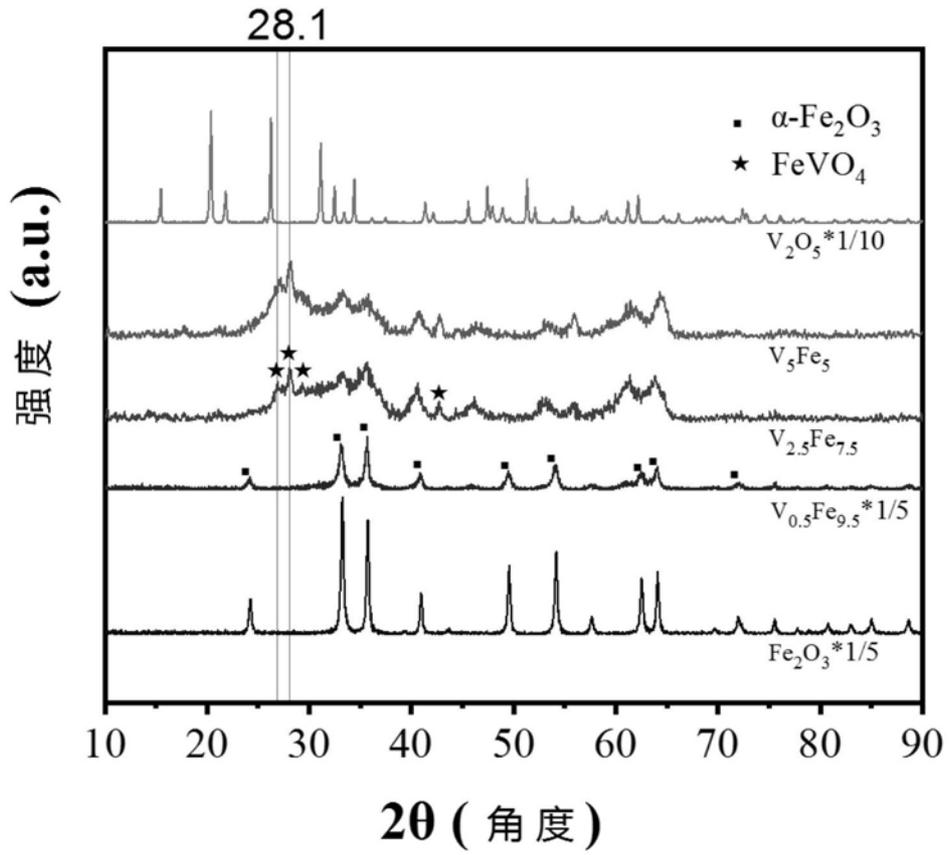


图5